

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
DE 42 03 510 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 03 510.4  
22 Anmeldetag: 7. 2. 92  
23 Offenlegungstag: 12. 8. 93

31 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 09 D 175/04  
C 09 D 5/02  
C 08 G 18/65  
B 05 D 7/24  
// (C 09 D 175/04,  
171:00,167:00,177:00,  
133:14) C 09 D 17/00,  
7/06,7/02,7/12,5/08,  
C 08 G 18/32,18/46,  
18/50,18/60

DE 42 03 510 A 1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Schwindt, Jürgen, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Reiff,  
Helmut, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Kubitz, Werner,  
Dipl.-Ing., 5090 Leverkusen, DE

54 Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen

- 57 Ein wässriges Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus
- a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyzolkomponente einer Hydroxylzahl von 15 bis 200 mg KOH/g, aus a1) mindestens einem höhermolekularen, kationisch modifizierten, Hydroxylgruppen aufweisenden Lackharz und gegebenenfalls a2) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf a1) eines wasserbällchen Reaktivverdünners und
  - b) einer in der wässrigen Lösung und/oder Dispersion der Komponente a) emulgiert vorliegenden Polysocyanatkomponente
- in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu aktiven Wasserstoffatomen der organischen Komponente a) von 0,5 : 1 bis 5 : 1 besteht, ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Beschichtungsmitteln durch Vermischen der genannten Einzelkomponenten, sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Herstellung von Luft- und/oder Wärme-trocknenden Beschichtungen.

DE 42 03 510 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues wäßriges Beschichtungsmittel auf Basis einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden, kationisch modifizierten Polyolkomponente, bestehend im wesentlichen aus einem höhermolekularen Polyadditions-, Polykondensations- oder Polymerisationsharz und gegebenenfalls einem Reaktivverdünnern und einer hierin emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Beschichtungsmittel und ihre Verwendung zur Herstellung von wirtschaftlichen und aus ökologischen Gründen derartiger Beschichtungsmittel und ihre Verwendung zur Herstellung von wirtschaftlichen und aus ökologischen Gründen derartiger Beschichtungsmittel und ihre Verwendung zur Herstellung von wirtschaftlichen und aus ökologischen Gründen derartiger Beschichtungsmittel.

Wäßrige Lacksysteme gewinnen zunehmend an Bedeutung aus wirtschaftlichen und aus ökologischen Gründen. Die Substitution konventioneller Lacksysteme geht jedoch langsamer vonstatten als das anfangs erwartet wurde.

Das hat zahlreiche Gründe. So haben wäßrige Dispersionen häufig noch Nachteile hinsichtlich der Verarbeitung im Vergleich zu organisch gelösten Lacksystemen. Bei wäßrigen Lösungen hingegen gibt es das Problem der ausreichenden Wasserlöslichkeit einerseits sowie der daraus sich gegenläufig ableitenden geringeren Haftung der Überzüge im Vergleich zu konventionell gelösten Lacksystemen. Hinzu kommen auch hier die Verarbeitungsprobleme, die sich vielfach aus der hohen Viskosität und der Viskositätsanomalie ergeben und die bisher durch die Mitverwendung organischer Hilfslösungsmittel überwunden wurden. Die Menge der hierbei einsetzbaren Hilfslösungsmittel ist jedoch begrenzt, da andernfalls der ökologische Sinn wäßriger Systeme verwischt wird.

Aus diesem Grund wurden in Melaminharz-vernetzten Bindemittelsystemen (US-PS 40 31 052, 41 71 294, 42 76 210 bzw. DE-OS 24 46 760 oder 28 47 532) bereits wasserverdünnbare Reaktivverdünnern eingesetzt, die einerseits die Löslichkeitseigenschaften der Polymersysteme günstig beeinflussen, andererseits aber in die Überzüge durch Melaminharzvernetzung mit eingebaut wurden. Allerdings ist die Reaktivität mancher wäßriger Melaminharze bereits gering, daß vielfach so hohe Vernetzungstemperaturen erforderlich sind, daß die Reaktivverdünnern bereits vor der Vernetzung aus den Überzügen entweichen können.

In jüngster Zeit sind auch wäßrige Zweikomponenten-Polyurethansysteme bekannt geworden (DE-OS 38 29 587), deren Bindemittel aus einem in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegenden Polyisocyanat mit einer Kombination mit einem in dieser Dispersion oder Lösung emulgiert vorliegenden Polyisocyanat besteht, was bereits aus dem Umstand ersichtlich ist, daß die Lösungsmittel, die bei der Herstellung der Polymerisattharze verwendet worden sind, vor der Herstellung der wäßrigen Zubereitung entfernt werden. Diese bekannten Systeme des Standes der Technik gestatten die Herstellung von hochwertigen Überzügen, die bezüglich ihrer lichtechnischen Eigenschaften weitgehend aus analog aufgebauten, lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmitteln hergestell worden sind.

Jetzt wurde überraschenderweise gefunden, daß wäßrige Zweikomponenten-Polyurethanlacke, deren Polyolkomponente nicht anionisch, sondern kationisch modifiziert ist, eine wesentlich längere Topfzeit (Potlife) aufweisen und ebenso wie analoge Systeme auf Basis von anionisch modifizierten Polyhydroxyverbindungen zur Herstellung von hochwertigen Lacküberzügen geeignet sind. Diese erfindungsgemäßen, nachstehend näher beschriebenen Beschichtungsmittel weisen Topfzeiten von weit mehr als 8 Stunden und oftmals bis zu mehreren Tagen auf.

Gegenstand der Erfindung ist ein, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthaltendes, wäßriges Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus

- a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente einer (mittleren) Hydroxylzahl von 15 bis 200 mg KOH/g, bestehend im wesentlichen aus
  - a1) einer höhermolekularen Polyolkomponente, bestehend ihrerseits im wesentlichen aus mindestens einem ionisch modifizierten, wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyadditions-, Polymerisations- und/oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn und gegebenenfalls
  - a2) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1), eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe, und
- b) einer in der wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Polyolkomponente a) emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 25 Gew.-%

in, einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu aktiven Wasserstoffatomen der Komponente a) von 0,5 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) chemisch eingebaute Ammoniumgruppen aufweisende Komponenten in einer solchen Menge enthält, daß der Gehalt der Komponente a1) an chemisch eingebauten Ammoniumgruppen  $\approx N(+)_{\text{Mn}}$  bei 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff liegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Beschichtungsmittels durch Vermischen einer wäßrigen Lösung oder Dispersion einer Polyolkomponente a) des Hydroxylzahlbereichs 15 bis 200 mg KOH/g, bestehend aus

- a1) mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden, ionisch modifizierten Polyadditions-, Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn, und
- a2) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von a1) eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung eines unter 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit mindestens einem

gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe mit  
 b) einer Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 25 Gew.-% unter Bildung einer Emulsion des Polyisocyanats in der in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyalkoholkomponente a).

wobei die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten einem Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der organischen Komponenten a) von 0,5 : 1 bis 5 : 1 entsprechen und wobei gegebenenfalls mitverwendete Hilfs- und Zusatzstoffe dem System vor der Zugabe des Polyisocyanats b) einverleibt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polyalkoholkomponente a) verwendet, deren Hauptbestandteil a1) chemisch eingebaute Ammoniumgruppen  $=N^{+}$  in einer Menge von 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff enthält.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung derartiger Beschichtungsmittel zur Herstellung von luft- und/oder wärmetrocknenden Beschichtungen.

Die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegende Polyalkoholkomponente a) weist eine (mittlere) Hydroxylzahl von mindestens 2,5, insbesondere von mindestens 3 auf. Sie besteht aus einer höhermolekularen Polyalkoholkomponente a1) mit einem über 500 liegenden Molekulargewicht Mn oder aus einem Gemisch einer derartigen Komponente a1) mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von a1), eines wasserlöslichen Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer organischen Verbindung mit einem unter 500 liegenden Molekulargewicht Mn mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe.

Im allgemeinen handelt es sich bei den wäßrigen Lösungen und/oder Dispersionen der Komponente a) um solche, die pro 100 Gew.-Teilen an organischen, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen a1) und gegebenenfalls a2) 65 bis 400, vorzugsweise 100 bis 240 Gew.-Teile Wasser aufweisen.

Die erfindungswesentliche Komponente a1) besteht aus mindestens einem Hydroxylgruppen aufweisenden Polyadditions-, Polykondensations- und/oder Polymerisationsharz eines über 500, vorzugsweise bei 1500 bis 5000 liegenden Molekulargewicht Mn und einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 2, im allgemeinen von mindestens 3. Die Komponente a1) enthält zumindest teilweise, vorzugsweise ausschließlich solche höhermolekularen Komponenten a1), die einen derartigen Ammoniumgruppen  $=N^{+}$  aufweisen. Grundsätzlich möglich, im allgemeinen bewirkenden Gehalt an eingebauten Ammoniumgruppen  $=N^{+}$  in solchen Gemischen a1) von höhermolekularen modifizierten jedoch nicht bevorzugt ist die Verwendung von solchen Gemischen a1) aus auch nicht ionisch modifizierten Verbindungen, die sowohl auf diese Weise kationisch modifizierten Polyole als auch nicht ionisch modifizierte Polyole darstellen, vorausgesetzt, der Anteil der kationisch modifizierten Polyole ist ausreichend hoch, um die Dispersierbarkeit bzw. die Löslichkeit der Gesamtmischung zu gewährleisten. Der Gehalt der höhermolekularen Polyalkoholkomponente a1) an chemisch eingebauten Ammoniumgruppen  $=N^{+}$  liegt bei 8 bis 450, vorzugsweise 25 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff.

Die Molekulargewichte Mn beziehen sich auf solche Werte, die (im Falle von Molekulargewichten von bis zu 5000) dampfdruckosmometrisch in Dioxan und Aceton bestimmt werden, wobei bei differierenden Werten der niedrige Wert als korrekt angesehen wird und im Falle von Molekulargewichten von über 5000 auf die membran- osmometrisch in Aceton bestimmten Werte.

Die kationische Modifizierung der höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen der Komponente a1) erfolgt im allgemeinen durch Einbau von tert. Stickstoffatomen und deren nachträgliche Überführung in eine Ammoniumgruppe durch Neutralisation mit einer Säure oder durch Quaternierung mit einem Quaternierungsmittel.

Als Komponente a1) bzw. als Teil der Komponente a1) geeignete höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen sind Polyadditions-, Polykondensations- und/oder Polymerisationsprodukte, die den oben gemachten Definitionen entsprechen. Oftmals enthalten diese Verbindungen sowohl Segmente, die durch eine Polyadditionsreaktion als auch solche, die durch eine Polykondensationsreaktion bzw. als auch solche, die durch eine Polymerisationsreaktion entstanden sind.

Beispiele für Verbindungen, die als Komponente a1) bzw. als Teil der Komponente a1) verwendbar sind, oder die durch eine einfache Neutralisation oder Quaternierung in derartige Verbindungen überführt werden können sind:

- i) Polyetherpolyole mit eingebauten tert. Stickstoffatomen, die durch Propoxylierung und/oder Ethoxylierung von Ammoniumsalzen aufweisenden Startermolekülen herstellbar sind. Derartige Polyetherpolyole sind beispielsweise die Propoxylierungs- und/oder Ethoxylierungsprodukte von Ammoniak, Ethanolamin, Triethanolamin, Ethyldiamin oder von Gemischen derartiger Amine.
- ii) Den oben gemachten Ausführungen entsprechende, tert. Stickstoffatome aufweisende Polyester- oder Polyamidharze, die durch Polykondensation von mehrwertigen Ausgangskomponenten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von einwertigen Ausgangskomponenten nach bekannten Verfahren durch Polykondensation von Alkoholen und Carbonsäuren, wie sie z. B. in Römpf's Chemielexikon, Band 1, Seite 202, Frank'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966, definiert oder bei D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, S. 75-101, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967, beschrieben sind.
- iii) Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polykondensationsharze sind beispielsweise:
  - 1-bis-6-, vorzugsweise 2-bis-4-wertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 500, vorzugsweise 62 bis 250 wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykole, Cyclohexandimethanol, 2-Ethylpropanediol-1,3, Hexandiol, Etheralkohole wie Di- und Triethylpropan-, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit, einwertige, kettenabbrechende Alkohole wie Methanol, Thrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit, einwertige, kettenabbrechende Alkohole wie Methanol,

**Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol;** des Molekulargewichtsbereichs 100 bis  
– mehrwertige Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride des Molekulargewichtsbereichs 100 bis  
300 wie Phthalensäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,  
Hexahydrophthalsäure, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäu-  
re, Hexapropylsäureanhydrid; kohligen Monocarbonsäuren wie beispielsweise Benzoesäure, He-

[illegible][illegible]

Saffloröl, Ricinenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Tannöl oder ... N-Methyldiethanolamin, N-Stear

[illegible][illegible]

dukte mit einem unter 3000 liegenden Molekulargewicht, die sich auf die gleiche Weise aus den üblichen Ausgangsmaterialien der Polymerchemie darstellen lassen, sind ebenfalls in der Lage, die in der Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften zu zeigen.

iii) left Stickstoffatomen aufweisende Polyole, die in an sich bekannter Weise durch chemie zugänglich sind. Diese können beispielsweise die zuletzt genannten, vorzugsweise mind. 10 Stickstoffatomen und gegenüb

Zur Herstellung derartiger Polyurethane können auch

Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen; vorzugsweise bei 1000 bis 5000 liegenden Molekulargewichten und über 250 und bis zu 10 000, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 250 der berechneten

Mn: Polyetherpolyole eines vergleichbaren Molekulargewichts

Stickstoffatomen, einfache oder beliebige Gemische derartiger Stickstoffverbindungen, wobei oben beispielhaft genannten Art oder Verwendung eines Isocyanat-Unterschusses umgesetzt werden, wobei

nischen Polyisocyanaten unter Verwendung so gewählt werden, daß Stoff- und Mengenverhältnisse der Reaktionspartner den angegebenen Bedingungen bezüglich des Gehalts an tert. Stickstoff

verbindungen resultieren, die den obengenannten

Zur Herstellung derartiger Harze geeignete Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, Hexamethylen-diisocyanat, Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) oder homologen Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische.

2,6-Diisocyanatotoluol und/oder die isomeren bzw. homologen

iv) Den obengemachten Ausführungen entsprechende Polymere unter Mitverwendung von sowohl gesättigten als auch von solchen, die eingebaute

Monomeren, die alkoholische Hydroxylgruppen aufweisen, als auch

Stickstoffatome aufweisen. Zur Herstellung der Polymere werden als Monomere vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylate wie insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Benzyl-, Allyl-, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hy-

crylat; Styrol; C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylacrylate wie Methylacrylat wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat erhaltene Isomer

[illegible]

ster wie Vinylacetat; und tert. Stickstoffatome aufweisende Alkohole wie N,N-Dimethylamin.

oder Methacrylsäureester von 1-methyl-2-pyrrolidinon, N-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder -piperidin.

Grundsätzlich möglich ist auch die Herstellung von tert. Stickstoffatomen aus den beispielhaft genannten Ausgangsmaterialien.

durch Umsetzung von stickstofffreien Polyacrylatpoly- Alkoholen der oben beschriebenen Art mit

Einkbau von tert. Stickstoffatome aufweisenden der Hydroxylgruppen der Polyacrylatpolyole m

Einzelteil der Umsetzung von tert. Stick

Urethanbindungen, d. h. durch Umsetzung eines Isocyanat- mit einem Ammoniumsalz, die vorab beispielsweise durch Umsetzung von

atome aufweisenden einwertigen Alkoholen der beispielemäßig gebildeten Diisocyanatüberschusses

worden sind. Die folgenden Beispiele zeigen beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten höhermolekularen

Die Komponente a) kann aus beliebigen Hydroxyverbindungen bestehen, vorausgesetzt, diese entsprechen bezüglich der

den obengemachten Ausführungen. Die Oberflächen-  
 - ist wie bereits oben ausgeführt, durch Neutralisation oder Quaternisierung basischen, tert. Stickst  
 - (Protonierung) der eingebauten Propionsäure, M

Zur zumindest teilweisen Neutralisation (Protonierung) der Carboxylgruppen werden organische Säuren wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder auch aliphatische Säuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure eingesetzt.

können insbesondere anhydrierte Weinsäure, Glyoxalsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Äpfelsäure, Oxalonsäure, Citronensäure und andere verwendet werden, die entweder als wäßrige Lösung oder wasserhaltige Pulver vorliegen.

säure oder Adipinsäure verwendet werden kann. Die Säure (z.B. Citronensäure) eingesetzt werden können.

Die Neutralisation kann beispielsweise durch Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) erreicht werden. Zur Herstellung einer wässrigen Lösung oder Dispersion der Komplexe...

[illegible][illegible]

Beliebige Gemische der beispielhaft genannten Stoffe sind erfindungsgemäß beschützbar und werden.

Die gegebenenfalls mitverwendete Komponente a2) liegt in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in einer Menge von bis zu 10, vorzugsweise von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) vor, wobei Art und Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten a1) und a2) so gewählt werden, dass Gemische aus diesen Komponenten in der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung zu einer Beschichtung a) resultieren, die den oben genannten Ausführungen bezüglich OH-Zahl und Hydroxylfunktionalität entsprechen.

Die Komponente b) handelt es sich um beliebige organische, gegebenenfalls nichtionisch-hydrophile, gegebenenfalls nichtionisch-alkoholisch, cyclolipatisch, aliphatisch und/oder aromatisch, gegebenenfalls flüssig sind. Diese Komponenten sind in der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung in einer Menge von bis zu 10, vorzugsweise von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1) vor, wobei Art und Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten b1) und b2) so gewählt werden, dass Gemische aus diesen Komponenten in der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung zu einer Beschichtung b) resultieren, die den oben genannten Ausführungen bezüglich OH-Zahl und Hydroxylfunktionalität entsprechen.

[illegible]

Die Polyisocyanatkomponente (b) weist bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 50 bis 10 000, vorzugsweise 100 bis 1000 mPa·s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polyisocyanat um ein bis ausschließlich aliphatisches und/oder cycloaliphatisches gebundenes Isocyanatgruppen einer zwischen 22 und 50 liegenden (mittlere) NCO-Funktionalität und einer Isocyanatgruppe bei 23°C von 50 bis 5000 mPa·s (mittlere) NCO-Funktionalität und einer Isocyanatgruppe sind insbesondere die sogenannten "Lackpolyisocyanate" (mit aliphatischen oder cycloaliphatischen gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polyisocyanate) als Komponente (b) geeignet gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polyisocyanate aromatisch oder (cyclo)aliphatisch gebunden sind. "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HMDI) oder Hexamethylolbistetraamin (HMTETA) sind bevorzugt.

[illegible]

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatolol oder dessen technischen Homologen, oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind als Lackmittel für Holzwerkstoffe, z.B. für überlappende Holzbohlen, geeignet.

[illegible]

10 destiniert. Besonders bevorzugt und im allgemeinen wegzunehmen als Komponente b) öderung eines Teils der Isocyanat-Verwendung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten kann beispielsweise durch Umsetzung eines Teils des Ethox-Eine derartige Hydrophilierung der Polyisocyanate aufweisen Polyehteralkoholen pro Molekül erfolgen. Derartigerne Gruppen mit einwertigen, Ethylenoxydgruppen mit bis zu 100 Ethylenoxydeinheiten sind in DE 35 21 618 beschrieben. Eine kationische Polymerisationsprodukte von einfachen Aminen sind beispielsweise in DE 35 21 618 beschrieben, dass man die Polyisocyanate aus der Polyetheralkohole bzw. ihre Herstellung sind beispielsweise dergestalt, dass man eine Aminogruppe umsetzt, die durch eine kationische Modifizierung der Polyisocyanate mit mindestens einer tert.-Aminogruppen oder durch Quaternisierung einer geeigneten Menge eines Aminoalkohols mit mindestens einer Methansulfonsäure oder durch Quaternisierung einer geeigneten Säure wie beispielsweise wasserlösliche geeignete Polyisocyanate b) sind solche, die bei anschließend mit einer geeigneten Base überführt wird. Nachfolgende Kationizität von 22 bis 50, 10 bis 250 oder 250 bis 1000 mÄquivalenz in einer Ammoniumgruppe überführt wird. Ein NCO-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% und einer O-N-Konzentration von 1 bis 10 Gew.-% aufweisen. Die Verwendung von eingebauten Ammoniumgruppen ( $N^{+}$ ) aufweisen. Die Verwendung von eingebauten Ammoniumgruppen (N<sup>+</sup>) aufweisen. Die Verwendung von eingebauten Ammoniumgruppen (N<sup>+</sup>) aufweisen. Die Verwendung von eingebauten Ammoniumgruppen (N<sup>+</sup>) aufweisen.

20 kationisch modifizierten Polyisocyanaten ist besonders vorteilhaft, weil dann sowohl die Verwindungsmoduln derartigen als auch die Polyisocyanatkomponente b) eingebauten Kationen aufweisen, was einen gewissen synergistischen Effekt bewirkt, dahingehend, dass in einem solchen Falle bei gleicher Gesamtkonzentration an Kationen eine größere Wirkung erzielt werden kann.

auch die Polysilycyanate, daß in einem solchen Falle deren  
Effekt auslöst, dahingegen, daß das Gesamtsystem beobachtet werden kann.  
bessere Emulgierbarkeit des Gesamt Systems beobachtet werden kann. als auch eine kationische Modifizie-  
Grundätzlich möglich ist ebenfalls eine sowohl nichtionisch-hydrophile als auch eine kationische Modifizierung der Polysilycyanatkomponente b). Ebenfalls möglich ist selbstverständlich die Verwendung von hydropho-  
ren Polysilycyanaten ohne jegliche hydrophile Modifizierung, da auch solche Polysilycyanate in dem Gesamtsy-  
stem emulgierbar sind, da die Polyolkomponente a) die Funktion eines Emulgators für derartige Polysilycyanate  
ausüben kann.

Die oben beschriebenen Beschichtungsmitteln können neben den Komponenten a), a2) und b) die aus den  
Beispielhaft genannt seien Pigmente, Entschäumer, Füllstoffe, etc.

ben Polysocyanaten oder -isocyanaten, die die Funktion eines Bindemittels und eines Pigmentträgermediums (z. B. in Form eines emulgierbaren Systems) ausüben können. In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können neben den Komponenten a), a2) und b) die aus der Lacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel vorliegen. Beispielfalt genannt seien Pigmente, Sikkative, Füllungsmittel, Verlaufsmitel, Dispergierhilfsmittel für die Pigmentverteilung, Verdickungsmittel, Sikkative, Füllungsmittel, Verlaufsmitel, Dispergierhilfsmittel für die Pigmentverteilung, Verdickungsmittel oder auch (weniger bevorzugt) Katalysatoren für die Isocyanat-Additionsreaktion, Entschäumungsmittel oder auch (weniger bevorzugt) Stabilisatoren, die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln enthalten sein können. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch als Pulver oder als flüssige Systeme vorliegen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch als Pulver oder als flüssige Systeme vorliegen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch als Pulver oder als flüssige Systeme vorliegen.

[illegible][illegible]

Die gegebenenfalls mitverwendeten b) durch Einführen einverleibt.  
Zugabe der Polyisocyanatkomponente bereits erstmals wäßrige kationische 2-K-Polyurethanlacksysteme zum Ver-  
50 Mit der vorliegenden Erfindung werden erstmals vernetzten Beschichtungen aus diesen Substanzen darstellen, die einerseits zu-  
stellung gestellt, die zu hochwertig und b) im wesentlichen vorzeitigen Zustand in Wasser weder löslich noch  
die Bindemittelkomponenten a) und b) andererseits in ausgereiftem Zustand Beschichtungsmittel nur eine begrenzte  
hochvernetzten Systeme ausbilden und andererseits die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit einer hohen  
55 dispergierbar sind. Dies hat zur Folge, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungen die ganz wesentliche Vorteil der  
Topfzeit aufweisen und bei zu langem Stehen gelieren. anionisch modifizierten Systemen darin zu sehen, daß  
die Topfzeit und die Systeme gegenüber entsprechenden, anionisch modifizierten Systemen darin zu sehen, daß  
erfindungsgemäßen Systeme oben ausgeführt, wesentlich verlängert ist. Neben den besonderen ökologischen  
60 Aspekten dieser neuen Lacksysteme und den technischen Vorteilen günstiger Verarbeitungsviskosität durch die Wahl  
Fließeingemischtes besteht für den Fachmann die zusätzliche Möglichkeit, die Lackeigenschaften durch ein flüssifizierendes  
Reaktivverdünnung beliebig zu beeinflussen. So können an sich spröde Beschichtungen über ein flüssifizierendes  
wirkende Reaktivverdünnung elastischer eingestellt werden. Dem Lackfachmann ist so bekannt, daß z. B. langket-  
tende flüssifizierend wirken.

Andererseits kann man in einem Bindemittelsystem mit relativ geringer Vernetzungsdichte durch tri- oder polyfunktionelle Reaktivverdünner härtere und widerstandsfähigere Überzüge schaffen, aber auch unter üblichen Einbrennbedingungen vorzugsweise bei Raumtemperatur, die Reaktivität der Polyisocyanate

Die Härtung der Überzüge kann vorzugsweise bei Raumtemperatur, auch bei niedrigen Temperaturen, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, durch Bestrahlung mit Elektronen und/oder durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung bewirkt werden. Die Härtung kann auch durch Erhitzen bewirkt werden. Die Härtung erfolgt unter verschiedenen Bedingungen, nämlich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, durch Bestrahlung mit Elektronen und/oder durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung. Die Härtung erfolgt auch durch Erhitzen. Die Härtung erfolgt unter verschiedenen Bedingungen, nämlich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, durch Bestrahlung mit Elektronen und/oder durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung. Die Härtung erfolgt auch durch Erhitzen.

flüchtige Reaktivverdünner vorzugsweise für Raumtemperaturhärtung oder leicht erhöhte Härtungstemperatur bevorzugt werden. Bei höheren Einbrenntemperaturen und langen Vernetzungszeiten empfiehlt sich dann die Verwendung weniger flüchtiger Reaktivverdünner.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bindemittelsysteme eignen sich zur Beschichtung beliebiger wasserresistenter Substrate, insbesondere zur Herstellung von Luft- oder wärme-trocknenden Beschichtungen auf Holz, Beton, Mauerwerk oder metallischen Substraten, aber auch für den Korrosionsschutz von Metall auf beispielsweise handentrosteten Stählen und als Lacke auf dem Automobilsektor, insbesondere auf kationischen Primern.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

# Polyhydroxylverbindungen

## Polyester 1:

Poly-neopentylglykoladipat vom Molekulargewicht Mn 1000

## Polyester 2:

Poly-1,6-hexandiol-neopentylglykoladipat vom Molekulargewicht Mn 1700 (Gewichtsverhältnis der Diolate 3 : 2)

## Polyester 3:

Polyethylenglykoladipat vom Molekulargewicht Mn 1750

## Polyether 1:

Einwertiger Polyetheralkohol des Molekulargewichts 2150, hergestellt durch Alkoxylierung von n-Butanol unter Verwendung eines Gemischs aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Gewichtsverhältnis EO : PO = 4 : 1.

## Polyether 2:

Auf 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gestarteter monofunktionaler Ethylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 1210.

## Polyisocyanat

### Polyisocyanat 1:

Zu 250 g einer 70%igen Lösung von Isophorondiisocyanattrimerisat in Solvesso 100 gibt man bei 50°C unter Rühren 15 g Polyether 2 und 15 g Hydroxyethyl-morpholin, erwärmt auf 100°C und hält 2 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf 80°C wird mit 3 Tropfen Zinnocetoat katalysiert, 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und 60%ig in Methoxypropylacetat gelöst (61,6 g). Bei 5°C wird nun abschließend mit 10,15 g Dimethylsulfat in 90 g Methoxypropylacetat alkyliert. Nach 1 Stunde wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine 50%ige Lösung eines wasserdispergierbaren kationischen Polyisocyanatharzes vom NCO-Gehalt 10,2%.

### Polyisocyanat 2:

Zu 300 g einer 50%igen Lösung von Isophorondiisocyanattrimerisat in Propylenglykoldiacetat gibt man bei 50°C unter Rühren 37,5 g Polyether 2, erwärmt auf 100°C und hält 2 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf 80°C wird mit 1 Tropfen Zinnocetoat gelöst in 3,4 g Propylenglykoldiacetat, katalysiert. Man hält 2 Stunden bei dieser Temperatur und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Man erhält eine 55%ige Lösung eines wasserdispergierbaren Polyisocyanatharzes vom NCO-Gehalt 13,0% und einer Viskosität von 370 mPa · s/23°C.

### Polyisocyanat 3:

Man wiederholt die Herstellung von Polyisocyanat 2, verwendet jedoch soviel weniger Propylenglykoldiacetat, daß man eine 60%ige Lösung vom NCO-Gehalt 13,0% und der Viskosität 780 mPa · s/23°C erhält.

### Polyisocyanat 4:

Zu 750 g Hexamethylen-diisocyanattrimerisat mit einem NCO-Gehalt von 21,5% fügt man unter Rühren 132 g eines auf Methylglykol gestarteten Polyethylenoxidalkohol vom Molekulargewicht 350. Man erwärmt auf 110°C und hält 2,5 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen erhält man ein farbloses Harz mit einem NCO-Wert von 16,7%.

## Polyisocyanat 5:

Hydrophil modifiziertes Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 18,4% auf Basis eines Hexamethylendiisocyanat-trimerisats mit einem NCO-Gehalt von 21,6% und ethoxyliertem n-Butanol des Molekulargewichts 1145, hergestellt gemäß Beispiel 1 der US-PS 46 63 377.

Herstellung von wäßrigen Dispersionen a) von kationisch modifizierten Polyhydroxylverbindungen

## Beispiel 1

Zu 157,5 g (0,157 Mol) Polyester 1 und 18,74 g (0,157 Mol) N-Methyldiethanolamin gibt man bei 50°C 123,8 g (0,472 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (techn. Isomerengemisch), erwärmt auf 100°C und hält 2 Stunden bei dieser Temperatur. Nun wird in 253 ml Aceton 60%ig gelöst und der NCO-Gehalt bestimmt. Bei 30°C versetzt man mit 29,6 g (0,281 Mol) Diethanolamin, rührt 10 Minuten nach und versetzt mit 11,34 g (0,126 Mol) DL-Milchsäure. Nach 5 Minuten wird mit 775 ml Wasser dispergiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit folgenden Kenndaten: 30% Feststoff, pH 5.

Der Festkörper hat eine OH-Zahl von 87 und enthält in 100 g 44 meq. Ammoniumstickstoff.

## Beispiel 2

Zu 165,2 g (0,165 Mol) Polyester 1 und 19,7 g (0,165 Mol) N-Methyldiethanolamin gibt man bei 50°C 115,1 g (0,439 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (techn. Isomerengemisch), erwärmt auf 100°C und hält 2 Stunden bei dieser Temperatur. Nun wird in 253 ml Aceton 60%ig gelöst und der NCO-Gehalt bestimmt. Bei 30°C versetzt man mit 17,9 g (0,170 Mol) Diethanolamin, rührt 10 Minuten nach und versetzt mit 13,4 g (0,149 Mol) DL-Milchsäure. Nach 5 Minuten wird mit 780 ml Wasser dispergiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit folgenden Kenndaten: 31,7% Feststoff, pH 4,7.

Der Festkörper hat eine OH-Zahl von 57 und enthält in 100 g 44,8 meq. Ammoniumstickstoff.

## Beispiel 3

Zu 165,2 g (0,165 Mol) Polyester 1 und 19,7 g (0,165 Mol) N-Methyldiethanolamin gibt man bei 50°C 115,1 g (0,439 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (techn. Isomerengemisch), erwärmt auf 100°C und hält 2 Stunden bei dieser Temperatur. Nun wird in 253 ml Aceton 60%ig gelöst und der NCO-Gehalt bestimmt. Bei 30°C versetzt man mit 19,2 g (0,183 Mol) Diethanolamin, rührt 10 Minuten nach und versetzt mit 13,4 g (0,149 Mol) DL-Milchsäure, gelöst in 20 ml Wasser. Nach 5 Minuten wird mit 760 ml Wasser dispergiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit folgenden Kenndaten: 32,4% Feststoff, pH 4,7.

Der Festkörper hat eine OH-Zahl von 63 und enthält in 100 g 44,7 meq. Ammoniumstickstoff.

## Beispiel 4

Zu 204,6 g (0,117 Mol) Polyester 3 und 13,9 g (0,117 Mol) N-Methyldiethanolamin gibt man bei 50°C 81,5 g (0,311 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (techn. Isomerengemisch), erwärmt auf 100°C und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nun wird in 253 ml Aceton 60%ig gelöst und der NCO-Gehalt bestimmt. Bei 30°C versetzt man mit 12,4 g (0,118 Mol) Diethanolamin, rührt 10 Minuten nach und versetzt mit 9,8 g (0,105 Mol) DL-Milchsäure, gelöst in 20 ml Wasser. Nach 5 Minuten wird mit 750 ml Wasser dispergiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit folgenden Kenndaten: 33,1% Feststoff, pH 5,6.

Der Festkörper hat eine OH-Zahl von 41 und enthält in 100 g 32 meq. Ammoniumstickstoff.

## Lackbeispiele

## Vergleichsbeispiel 1

Eine 30%ige Dispersion eines anionisch modifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes (Hydroxylgruppengehalt der Dispersion: 1,2%) werden mit einem hydrophoben, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 19,8% mittels eines Dispersators vermischt (NCO/OH-Äquivalentverhältnis = 0,25 : 1) und die so erhaltene Mischung auf einem Glsträger appliziert.

Die Werte für Potlife der Lackmischung sowie die mechanischen und physikalischen Werte entnimmt man Tabelle 1.

## Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Man arbeitet wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, jedoch im Verhältnis NCO/OH = 0,5/1, 0,75/1 und 1/1. Die Werte für Potlife der Lackmischung sowie die mechanischen und physikalischen Werte entnimmt man



Tabelle 1.

## Vergleichsbeispiele 5 und 6

Man arbeitet wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, jedoch im Verhältnis  $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$  und  $3/1$ . Die Werte für Potlife der Lackmischung sowie die mechanischen und physikalischen Werte entnimmt man Tabelle 1.

## Lackbeispiele 1 bis 4

Zur Herstellung von Beschichtungen wurde das OH-Gruppenhaltige, kationische Polyurethan gemäß Beispiel 3 den Polyisocyanaten 1, 2, 4 und 5 jeweils unter einem Dispergator im Verhältnis  $\text{NCO}/\text{OH} = 0,25/1$  vermischt und die so erhaltenen Mischungen auf Glsträger appliziert.

Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 5 bis 7

Zur Herstellung von Beschichtungen wurde das kationische wasserverdünnbare Harz gemäß Beispiel 3, 2 und 1 mit dem Polyisocyanat 3 (30%ig in Wasser) unter einem Dispergator im Verhältnis  $\text{NCO}/\text{OH} = 0,5/1$  vermischt und die so erhaltenen Mischungen auf Glsträger appliziert.

Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 8 bis 10

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 5 bis 7 beschrieben, jedoch mit dem  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $0,75/1$ . Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 11 bis 13

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 5 bis 10 beschrieben, jedoch mit dem  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $1/1$ . Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 14 und 15

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den OH-Gruppenhaltigen, kationischen Polyurethanen gemäß Beispiel 2 und 3 mit dem Polyisocyanat 3 (30%ig in Wasser) unter einem Dispergator im  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $2/1$  vermischt. Die so erhaltene Mischung wurde auf Glsträger appliziert. Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 16 und 17

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 14 bis 15 beschrieben, jedoch mit dem  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $3/1$ . Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 18 und 19

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 14 bis 15 beschrieben, jedoch mit dem  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $4/1$ . Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 20 und 21

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den OH-Gruppenhaltigen, kationischen Polyurethanen gemäß Beispiel 2 und 3 mit dem Polyisocyanat 4 (30%ig in Wasser) unter einem Dispergator im  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $0,75/1$  vermischt. Die so erhaltene Mischung wurde auf Glsträger appliziert. Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 22 und 23

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 20 bis 21 beschrieben, jedoch mit dem  $\text{NCO}/\text{OH}$ -Verhältnis  $1/1$ . Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

# DE 42 03 510 A1

## Lackbeispiele 24 und 25

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Verwendungsbeispiel 22 bis 23 beschrieben, jedoch mit dem NCO/OH-Verhältnis 2/1. Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 26 und 27

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 20 bis 23 beschrieben, jedoch mit dem NCO/OH-Verhältnis 3/1. Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

## Lackbeispiele 28 und 29

Herstellung des Lacks und der Beschichtung mit den Ausgangsstoffen wie in Lackbeispiel 20 bis 25 beschrieben, jedoch mit dem NCO/OH-Verhältnis 4/1. Die Werte für Potlife des Lacks und die mechanischen und physikalischen Werte der Beschichtungen wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Vergleichs-<br>beispiel | NCO/OH | Pottlife <sup>1)</sup><br>(h) | Durchtrock-<br>nung (h) | Verarb.<br>Zeit (h) | Pendelhärte<br>(s) / 14 d | Trübung |
|-------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|---------|
| 1                       | 0,25/1 | >48                           | 36-48                   | 24-30               | 37                        | 0-1     |
| 2                       | 0,5 /1 | >48                           | 36-48                   | 24-30               | 39                        | 0-1     |
| 3                       | 0,75/1 | 11-23                         | 9-24                    | 5                   | 45                        | 0-1     |
| 4                       | 1/1    | 11-23                         | 9                       | 5                   | 50                        | 0       |
| 5                       | 2/1    | 4-5                           | 5                       | 2-3                 | 92                        | 0       |
| 6                       | 3/1    | 2-3                           | 5                       | 1-3                 | 118                       | 0       |

1) Zeit in Stunden bis zur Gelbfärbung

Tabelle 2

| Lack-<br>beispiel | NCO/OH | Pottlife<br>(h) | Durchtrock-<br>nung (h) | Verarb.<br>Zeit (h) | Pendelhärte<br>(s) / 7 d | Trübung |
|-------------------|--------|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------|
| 1                 | 0,25/1 | >144            | >8                      | >144                | 35                       | 0       |
| 2                 | 0,25/1 | >144            | >8                      | >144                | 32                       | 0       |
| 3                 | 0,25/1 | >144            | >8                      | >144                | 31                       | Stippen |
| 4                 | 0,25/1 | >96             | >8                      | >72                 | 36                       | 0       |

Tabelle 3

| Lack-<br>beispiel | NCO/OH | Potlife<br>(h) | Durchtrock-<br>nung (h) | Verarb.<br>Zeit (h) | Pendelhärte<br>(s) / 3 d | Hydroxylverb.<br>gem. Bsp. |
|-------------------|--------|----------------|-------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|
| 5                 | 0,5/1  | >144           | 1,5                     | >144                | 45                       | 3                          |
| 6                 | 0,5/1  | >144           | 1,5                     | >144                | 50                       | 2                          |
| 7                 | 0,5/1  | >144           | 1,5                     | >144                | 46                       | 1                          |
| 8                 | 0,75/1 | >144           | 1,5                     | >144                | 56                       | 3                          |
| 9                 | 0,75/1 | >144           | 1,5                     | >144                | 66                       | 2                          |
| 10                | 0,75/1 | >144           | 1,5                     | >144                | 67                       | 1                          |
| 11                | 1/1    | >144           | 1,5                     | >144                | 88                       | 3                          |
| 12                | 1/1    | >144           | 1,5                     | >144                | 83                       | 2                          |
| 13                | 1/1    | >144           | 1,5                     | >144                | 122                      | 1                          |
| 14                | 2/1    | >144           | 2,5                     | >144                | 34(1d)                   | 3                          |
| 15                | 2/1    | >144           | 3,0                     | >144                | 31(1d)                   | 2                          |
| 16                | 3/1    | >144           | 2,5                     | >144                | 46(1d)                   | 1                          |
| 17                | 3/1    | >144           | 3,0                     | >144                | 31(1d)                   | 3                          |
| 18                | 4/1    | >144           | 2,5                     | >144                | 52(1d)                   | 2                          |
| 19                | 4/1    | >24            | 3,0                     | 10                  | 35(1d)                   | 1                          |

Tabelle 4

| Lack-<br>beispiel | NCO/OH | Pottlife<br>(h) | Durchtrock-<br>nung (h) | Verarb.<br>Zeit (h) | Pendelhärte<br>(s) / 3 d | Hydroxylverb.<br>gem. Bsp. |
|-------------------|--------|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|
| 20                | 0,75/1 | >144            | 2,5                     | >144                | 45                       | 3                          |
| 21                | 0,75/1 | >144            | 3,0                     | >144                | 42                       | 2                          |
| 22                | 1/1    | >144            | 2,5                     | >144                | 49                       | 3                          |
| 23                | 1/1    | >144            | 3,0                     | >144                | 52                       | 2                          |
| 24                | 2/1    | >144            | 2,5                     | >144                | 34(1d)                   | 3                          |
| 25                | 2/1    | >144            | 3,0                     | >144                | 31(1d)                   | 2                          |
| 26                | 3/1    | >144            | 2,5                     | >144                | 46(1d)                   | 3                          |
| 27                | 3/1    | >144            | 3,0                     | >144                | 31(1d)                   | 2                          |
| 28                | 4/1    | >144            | 2,5                     | >144                | 52(1d)                   | 3                          |
| 29                | 4/1    | >144            | 3,0                     | >144                | 31(1d)                   | 2                          |

## Lackbeispiel 30

Zur Herstellung eines pigmentierten Lacks wurden 410,1 g der kationisch modifizierten Polyhydroxylverbindung gemäß Beispiel 3, sowie 2,8 g eines handelsüblichen Emulgators (25%ige wäßrige Lösung von "Emulgator WN", Hersteller: BAYER AG, Leverkusen) und 12 g einer 5%igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen Verdickungsmittels (®Borchigel DP 40, Hersteller: Fa. Gebr. Borchers AG) gemischt und dieser Mischung 85 g

eines handelsüblichen Eisenoxid-Pigments (®Bayferrox 130 BM, Hersteller: Bayer AG) dispergiert.

In diese Formulierung wurden 86,8 g Polyisocyanat 2 im Verhältnis NCO : OH = 1 : 1 eingetragen. Der mittels eines Dissolvers homogenisierte Lack wurde auf 2 Glasträger aufgebracht und bei RT bzw. 120°C getrocknet.

RT-Trocknung

120°C-Trocknung/45 Minuten

Sandtrocknung = 4 Stunden

Span = 2-3

Durchtrocknung = 16 Stunden

Pendelhärte = 100 Sekunden

Standzeit > 2 Tage

Glanz 60° = 90

Pendelhärte = 20 Sekunden

Glanz 60° = 91

#### Lackbeispiel 31

In die Formulierung gemäß Lackbeispiel 30 wurden 183,6 g Polyisocyanat 2 und 51 g Wasser sowie 1,34 g Trimethylolpropan als Reaktivverdünner eingetragen, so daß das Verhältnis NCO : OH = 2 : 1 betrug.

Sandtrocknung = 5,5 Stunden

Durchtrocknung = 16 Stunden

Standzeit > 2 Tage

Pendelhärte = 20 Sekunden

Glanz 60° = 89

#### Patentansprüche

1. Gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthaltendes, wäßriges Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, dessen Bindemittel im wesentlichen aus einer Kombination aus

a) einer in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente einer (mittleren) Hydroxylzahl von 15 bis 200 mg KOH/g, bestehend im wesentlichen aus

a1) einer höhermolekularen Polyolkomponente, bestehend ihrerseits im wesentlichen aus mindestens einem ionisch modifizierten, wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyadditions-, Polymerisations- und/oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn und gegebenenfalls

a2) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente a1), eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung mit einem unter 500 liegenden Molekulargewicht Mn mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe, und

b) einer in der wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Polyolkomponente a) emulgiert vorliegenden Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 25 Gew.-%

in, einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente b) zu aktiven Wasserstoffatomen der Komponente a) von 0,5 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) chemisch eingebaute Ammoniumgruppen aufweisende Komponenten in einer solchen Menge enthält, daß der Gehalt der Komponente a) an chemisch eingebauten Ammoniumgruppen

in einer Menge von 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff aufweist.

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Funktionalität der organischen Bestandteile der Komponenten a) und b) im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion bei mindestens 2,5 liegt.

3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a2) aus mindestens einem mehrwertigen, gegebenenfalls Ether- und/oder Estergruppen aufweisenden Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 300 besteht.

4. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus nichtionisch-hydrophil und/oder kationisch modifizierten Lackpolyisocyanaten einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2,2 bis 3,5 besteht.

5. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsmitteln gemäß Ansprüchen 1 bis 4 durch Vermischen einer wäßrigen Lösung oder Dispersion einer Polyolkomponente a) des Hydroxylzahlbereichs 15 bis 200 mg KOH/g, bestehend aus

a1) mindestens einem wasserverdünnbaren, Hydroxylgruppen aufweisenden, ionisch modifizierten Polyadditions-, Polymerisations- oder Polykondensationsharz eines über 500 liegenden Molekulargewichts Mn, sowie gegebenenfalls

a2) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von a1) eines Reaktivverdünners, bestehend aus mindestens einer wasserlöslichen Verbindung eines unter 500 liegenden Molekulargewichts Mn mit

mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe mit

b) einer Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 25 Gew.-% unter Bildung einer Emulsion des Polyisocyanats in der in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegenden Polyolkomponente a),

wobei die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der organischen Komponenten a) von 0,5 : 1 bis

5 : 1 entsprechen und wobei gegebenenfalls mitverwendete Hilfs- und Zusatzstoffe dem System vor der Zugabe des Polyisocyanats b) einverleibt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polyolkomponente a) verwendet, deren Hauptbestandteil a1) chemisch eingebaute Ammoniumgruppen  $= N^{(+)}=$  in einer Menge von 8 bis 450 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff enthält.  
 6. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von luft- und/oder wärmetrocknenden Beschichtungen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65